

2-甲基-6-乙酰基萘结构的表征

袁 冰 李宗石* 靳 彭勤纪 乔卫红

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘 要 2-甲基-6-乙酰基萘是一种有发展前景的化工产品。本实验在合成和精制的基础上, 采用气相色谱、质谱、 ^1H 、 ^{13}C 及二维核磁共振技术表征了 2-甲基-6-乙酰基萘的结构, 首次给出了该化合物的化学位移数据。

关键词 2-甲基-6-乙酰基萘, 核磁共振波谱, 化学位移

1 引 言

2-甲基-6-乙酰基萘可以通过氧化得到 2, 6-萘二甲酸, 后者是合成性能卓越的新一代聚酯——PEN (聚萘二甲酸乙二酯) 的单体, 它广泛用作具有热致性液晶特性的全芳族共聚酯的共聚单体, 它还是医药、电子、农药及染料等的重要中间体^[1~3]。2-甲基-6-乙酰基萘可以氧化合成 2, 6-萘二甲酸, 定位效果好, 收率高, 是一种比较有发展前景的原料。本实验在合成和精制该化合物的基础上, 采用气相色谱、质谱、核磁共振波谱等技术, 对其谱图进行了解析, 证实了 2-甲基-6-乙酰基萘的结构, 用 gCOSY、gHSQC 和 gHMBC 等技术完成了 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱带的归属。此 NMR 数据目前尚无文献报道。

2 实验部分

2.1 实验仪器

采用 HP 6890 series GC System(美国惠普公司)、HP GC/MSD system (GC: HP 6890 series; 5973 Mass Selective Detector) (美国惠普公司); INOVA 400MHz 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司)。

2.2 测试条件

2.2.1 气相色谱测试条件 所用溶剂为分析纯环己烷, 进样温度 310℃, 柱流量 0.8 mL/min, 初始炉温 100℃, 升温速度 12℃/min, 升至 300℃保持 2 min。检测器温度 30℃。

2.2.2 气质联用测试条件 所用溶剂为环己烷, 进样温度 310℃, 柱流量 0.8 mL/min, 初始炉温 100℃, 升温速度 20℃/min, 升至 300℃保持 2 min。

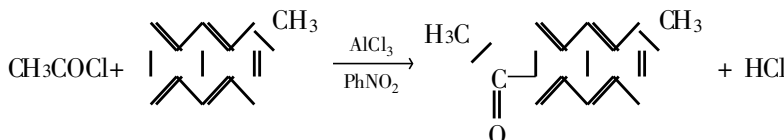
2.2.3 ^1H NMR 测试条件 观察频率为 399.716 MHz, 所用溶剂为氘代氯仿, 谱宽为 5092.9 Hz, 测试温度为 30℃, 脉冲角 30°, 脉冲重复时间为 16 s, 采样 8 次。

2.2.4 ^{13}C NMR 测试条件 观察频率为 100.518 MHz, 所用溶剂为氘代氯仿, 谱宽为 25000 Hz, 测试温度为 30℃, 脉冲角 30°, 脉冲重复时间为 6.2 s, 采样 1024 次。

2.2.5 二维谱的测试条件 gCOSY、gHSQC 和 gHMBC 采用 Varian 公司标准脉冲程序。gCOSY 中 F_1 域谱宽都为 6123.2 Hz, 4096×4096 采样数据矩阵, 延迟时间为 1 s, 采样时间为 0.167 s。gHSQC、gHMBC 中 F_1 域和 F_2 域谱宽分别为 14005.6 Hz(^{13}C) 和 6123.2 Hz(^1H), 2048×2048 采样数据矩阵, 延迟时间为 1 s, 采样时间为 0.167 s。

2.3 样品与试剂

测试样品为实验室合成产品, 反应方程为



2003-03-04 收稿; 2003-10-25 接受

反应在三口烧瓶中进行,反应完毕后除去 AlCl_3 络合物,蒸除溶剂,减压蒸馏得酰化产物粗品,用环己烷重结晶提纯,得白色固体^[4]。

3 结果与讨论

3.1 样品的气相色谱和质谱分析

对重结晶产品进行了气相色谱分析(谱图略),除去溶剂峰,谱图中仅有一个峰,出峰时间为 10.485 min,积分比例为 100%。其质谱图(图 1)中, $m/z = 184$ 为分子离子峰,与 2-甲基-6-乙酰基萘的分子量相符; $m/z = 169$ (基峰) 为 $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$, $m/z = 141$ 为 $[\text{M} - \cdot\text{COCH}_3]^+$ 。此质谱数据可验证该化合物为甲基和乙酰基的二取代萘,但无法判断乙酰基在哪个位置上。

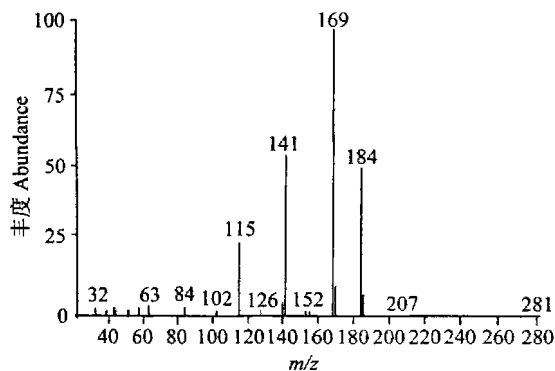


图 1 化合物的质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of the compound

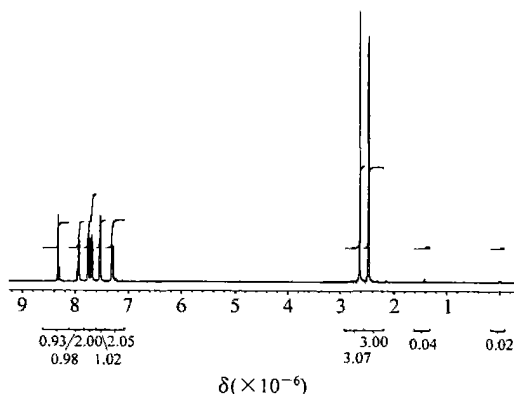


图 2 化合物的 ^1H NMR 谱

Fig. 2 ^1H nuclear magnetic resonance spectrum (NMR) of the compound

3.2 化合物的核磁共振波谱分析

3.2.1 2-甲基-6-乙酰基萘的结构确定 化合物的结构通式和原子编号为:

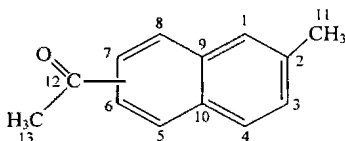


图 2 和图 3 为化合物的 ^1H NMR 谱及质子同核相关二维谱(gCOSY)。 ^1H 谱中 δ 7~8 之间的芳环质子峰显示出两个偶合体系,邻位偶合常数分别为 8.4 和 8.7 Hz,故两个取代基应分别处于两个环,且取代基位置应为 2 或 3 及 6 或 7。已知甲基处于 2 位,则乙酰基应位于 6 或 7。由乙酰基对芳环邻位氢的低场位移作用及萘环迫位氢(5 位及 8 位)受到的强去屏蔽作用, δ 8.39 处的氢应为 5 位或 8 位。 δ 2.52 和 2.68 的两个单峰分别来自甲基 11 和 13。gCOSY 显示, δ 7.62 与 δ 2.52 远程偶合(1.1 Hz),故 δ 2.52 和 δ 7.62 应分别为 H_{11} 和 H_1 , δ 2.68 则为 H_{13} 。

化合物的 ^{13}C NMR 谱(图 4)显示有两个甲基峰 δ 22.0 和 δ 26.6。萘环部分有 6 个叔碳原子和 4 个季碳原子的峰, δ 197.8 为羰基碳。谱图信息与化合物结构式相符。

图 5 和图 6 分别为化合物的 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 异核单量子相关谱(gHSQC)和远程相关谱(gHMBC)。由单量子相关可确定 δ 126.7、 δ 22.0 和 δ 26.6 分别为 C_1 、 C_{11} 和 C_{13} 。 H_{11} 与 δ 128.9(C_3) 远程相关,从而确定 δ 7.37 为 H_3 ; H_3 与 δ 130.6(C_{10}) 远程相关;再由 C_{10} 与 H_1 、 H_3 以及 H_8 的远程偶合关系可确定 δ 7.76 为 H_8 ,从而 δ 8.39、 δ 7.98 分别为 H_5 和 H_7 ,则乙酰基在 6 位上。

3.2.2 2-甲基-6-乙酰基萘 ^1H 和 ^{13}C NMR 吸收峰的归属 2-甲基-6-乙酰基萘的 ^1H 和 ^{13}C 化学位移见表 1。其中 ^1H 和 ^{13}C 都以 TMS 为参比。二维谱的交叉峰和远程偶合关系也在表 1 中一并阐明。

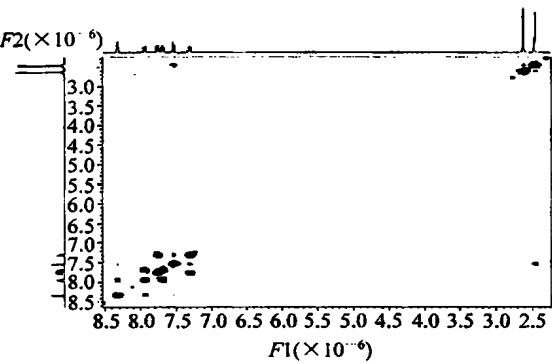


图3 化合物的gCOSY谱

Fig. 3 Gradient correlated spectrum (gCOSY) of the compound

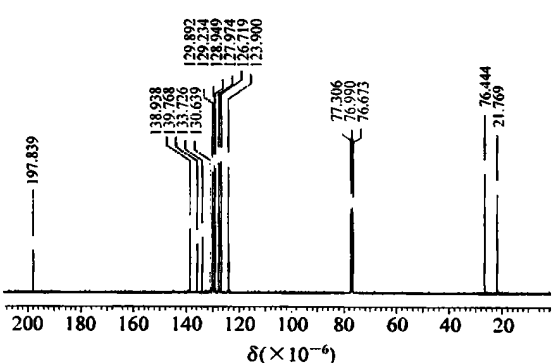


图4 化合物的¹³C NMR谱

Fig. 4 ¹³C NMR of the compound

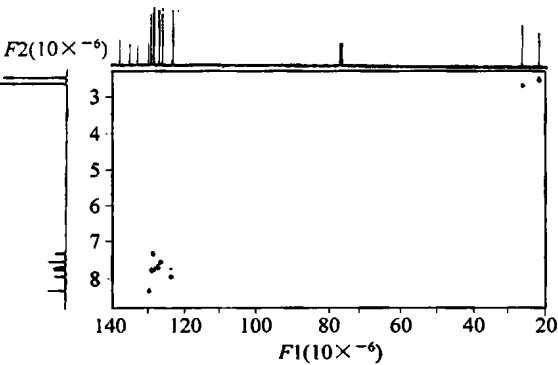


图5 化合物的gHSQC谱

Fig. 5 Gradient ¹H defected heteronuclear single quantum coherence spectrum (gHSQC) of the compound

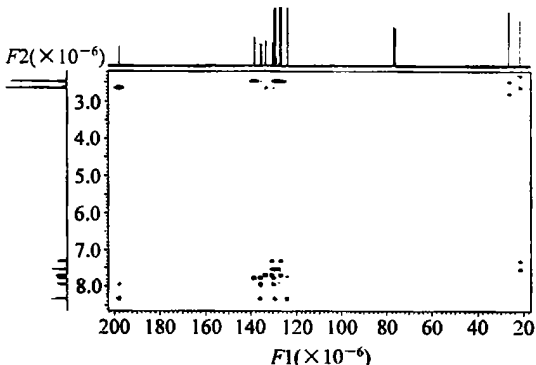


图6 化合物的gHMBC谱

Fig. 6 Gradient ¹H defected heteronuclear multiple bond coherence spectrum (gHMBC) of the compound

表1 化合物的¹H和¹³C NMR归属

Table 1 ¹H and ¹³C NMR assignments for the compound

No.	化学位移 Chemical shift ¹ H	化学位移 Chemical shift ¹³ C	H-H相关谱 gCOSY	C-H相关谱 gHSQC/ ¹ J(C,H)	C-H远程相关谱 gHMBC
1	7.62	126.7	1, 3 1, 11	+	3[³ J(C,H)] 11[³ J(C,H)]
2	/	138.5	/	/	4[³ J(C,H)]
3	7.37	128.9	3, 1 3, 4	+	1[³ J(C,H)] 11[³ J(C,H)]
4	7.83	129.2	4, 3	+	5[³ J(C,H)]
5	8.39	129.9	5, 7	+	4[³ J(C,H)] 7[³ J(C,H)]
6	/	133.6	/	/	8[³ J(C,H)]
7	7.98	123.8	7, 5	+	5[³ J(C,H)]
8	7.76	127.6	8, 7	+	1[³ J(C,H)]
9	/	135.7	/	/	4[³ J(C,H)] 5[³ J(C,H)] 7[³ J(C,H)]
10	/	130.6	/	/	1[³ J(C,H)] 3[³ J(C,H)] 8[³ J(C,H)]
11	2.52	22.0	11, 1	+	1[³ J(C,H)] 3[³ J(C,H)]
12	/	197.8	/	/	5[³ J(C,H)] 7[³ J(C,H)] 13[³ J(C,H)]
13	2.68	26.6	/	+	/

4 结 论

实验室合成的2-甲基-6-乙酰基萘经环己烷重结晶得到纯品, 纯度得到气相色谱和质谱的表征, 结

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

构得到质谱、gCOSY、gHSQC 及 gHMBc 谱的确认, 其 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱的各谱带得以归属。

References

- 1 Williamson W R. *Chemical Engineering*, **1989**, 96(7):23
- 2 Li Enxiong(吕恩雄). *Sichuan Chemical Industry* (四川化工), **1992**, (2):51~ 53
- 3 Shen Jianping(沈剑平). *Speciality Chemicals* (精细石油化工), **1993**, (5):7~ 10
- 4 Wu Honghui(吴红辉), Li Yuqi(李玉琦). *Shanghai Chemical Industry* (上海化工), **1999**, 24(6): 15~ 18

Structure Characterization of 2-Methyl-6-Acetylnaphthalene

Yuan Bing, Li Zongshi*, Jin Kun, Peng Qinji, Qiao Weihong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract 2-Methyl-6-acetylnaphthalene is a kind of chemical product with very good prospect. We have determined the molecular structure of 2-methyl-6-acetylnaphthalene by using gas chromatography-mass spectrometry, ^1H spectrum, ^{13}C spectrum and several kinds of two dimensions nuclear magnetic resonance techniques after synthesized and refined it in our laboratory. The chemical shifts data of this compound have been reported at present.

Keywords 2-Methyl-6-acetylnaphthalene, nuclear magnetic resonance, chemical shifts

(Received 4 March 2003; accepted 25 October 2003)

第十一届发光光谱分析国际会议(ISLS2004)

(第一轮通知)

发光光谱分析国际会议(XIth International Symposium on Luminescence Spectrometry Detection Techniques in Biomedical and Environmental Analysis) 是国际发光光谱分析领域历史较长、目前唯一的一个涉及到荧光分析、光分析、化学发光分析和生物发光分析的综合国际发光分析专题会议。该会议每两年召开一次, 前十届主要由欧洲学者主办。第十一届发光光谱国际会议将由清华大学主办, 于 2004 年 9 月 19 日~ 22 日在北京召开。本届会议将就自上一届国际发光光谱会议以来, 世界各国分析化学中的发光光谱检测及其联用技术的新成就、新进展进行学术交流和讨论。届时将有多位国际著名学者应邀在本届会议上作特邀报告, 以促进发光光谱分析学科的发展, 加深学科交叉和向多领域渗透。

ISLS2004 大会组委会热忱欢迎全国各大专院校、科研院所和相关研究领域的科研工作者踊跃投稿和莅临本届盛会。欲参加会议的学者请提交未正式发表的英文论文摘要一份(电子版), 摘要共一页(A4 纸), 用 Email 传至 isls2004@chem.tsinghua.edu.cn 或邮局寄软盘, 递交摘要的截止时间为 2004 年 5 月 15 日。同时热忱欢迎国内外知名厂商在会上进行相关产品展示, 并可在会议论文集上刊登彩色广告。会议筹备组地址: 清华大学化学系分析中心, 邮编: 100084。联系人: 张新荣教授, 电话: 010- 62776888, 62787678; Email: isls2004@chem.tsinghua.edu.cn; 传真: 010 62770327。会议工作语言为英语。会议注册费为 800 元, 可通过银行汇寄。具体细节请浏览 <http://www.chem.tsinghua.edu.cn/isls2004>。